

Progetto Cluster Top-Down BIOMARMO

POR Sardegna FESR 2014/2020 - ASSE PRIORITARIO I "RICERCA SCIENTIFICA, SVILUPPO TECNOLOGICO E INNOVAZIONE" Azione 1.1.4 Sostegno alle attività collaborative di R&S per lo sviluppo di nuove tecnologie sostenibili, di nuovi prodotti e servizi



*Da scarti di lavorazione a prodotti a elevato valore aggiunto:
conglomerati di marmo per la bioedilizia*

PRESENTAZIONE DEI PROTOCOLLI SVILUPPATI DURANTE LA PRIMA PARTE DEL PROGETTO

A cura di

Prof Alberto Mariani (responsabile scientifico)

Dr.ssa Valeria Alzari

Dr.ssa Giuliana Cavallo

Dr Daniele Nuvoli

Dr Davide Sanna

INDICE

Sommario

I. PRESENTAZIONE DEL PROGETTO.....	2
II. AZIENDE COINVOLTE	4
III. PROTOCOLLI	6
PASTA MODELLABILE A BASE DI MARMO MICROMETRICO	6
MATTONELLA A BASE DI MARMO	7
MATTONELLA A BASE DI MARMO GRANULARE E METACAOLINO.....	7
MATTONELLA A BASE DI MARMO MICRONIZZATO E METACAOLINO	9
UTILIZZO DI COLORANTI E FILLER	12
STAMPA 3D DI GEOPOLIMERI CONTENENTI POLVERE DI MARMO	14
PREPARAZIONE DI FILM OTTENUTI DA POLISTIRENE DI SCARTO.....	17
FILM DI POLISTIRENE	17
FILM DI POLISTIRENE CON PLASTIFICANTE.....	17
FILM DI POLISTIRENE CON MARMO MICROMETRICO	18
FILM DI POLISTIRENE CON PLASTIFICANTE MARMO MICROMETRICO	18
MATERIALE GEOPOLIMERICO OTTENUTO A PARTIRE DA CENERI VOLANTI	20
MATERIALE GEOPOLIMERICO OTTENUTO A PARTIRE DA LOLLA DI RISO	22
OTTENIMENTO DI MATERIALI GEOPOLIMERICI POROSI A PARTIRE DA METACAOLINO E CENERI VOLANTI	24
OTTENIMENTO DI MATERIALI GEOPOLIMERICI POROSI A PARTIRE DA METACAOLINO E CENERI DI LOLLA DI RISO	26
GEOPOLIMERI CONTENENTI SILICATO DI CALCIO OTTENUTO DA MATERIALE DI SCARTO (MARMO MICROMETRICO e CENERE DI LOLLA DI RISO)	28
ESTRUZIONE DI POLISTIRENE CON POLVERI DI MARMO MICROMETRICHE	31

I. PRESENTAZIONE DEL PROGETTO

BIOMARMO è un progetto che si colloca nell'ambito delle tematiche trasversali della bioeconomia, includendo aspetti di chimica verde e di bioedilizia applicati all'utilizzo e alla valorizzazione di scarti industriali del settore della lavorazione delle pietre ornamentali nel territorio della Sardegna. L'obiettivo generale del progetto è quello di trasformare gli scarti di lavorazione dei materiali lapidei, le ceneri volanti, le plastiche riciclabili e altro materiale di scarto, da problema ambientale a risorsa economica attraverso la formulazione di una serie di prodotti ad elevato valore aggiunto.

Negli ultimi anni, a seguito dei vari protocolli di Kyoto e dei suoi successivi aggiornamenti fino al più recente accordo di Parigi, delle normative europee e nazionali e delle scelte industriali e politiche della Regione Sardegna, che aderisce a un cluster nazionale avente lo stesso nome, la Chimica Verde è diventata di particolare interesse. Con questo termine si fa riferimento ad un insieme di materiali e processi ben definiti -riassunti nei cosiddetti "12 principi etici della Chimica Verde" - che prevedono, tra le altre cose:

- i) di utilizzare tutti prodotti generati in un processo, sfruttando e valorizzando gli eventuali residui e scarti di lavorazione, soprattutto se dannosi all'ambiente;
- ii) metodologie di sintesi che abbiano il minor impatto possibile sull'ambiente facendo uso di materiali poco o affatto inquinanti, e processi che utilizzino minime quantità di energia.

Un concetto fondamentale alla base del progetto è la bioedilizia, che definisce l'insieme di metodi e criteri sia progettuali che costruttivi che si pongono come obiettivo il rispetto dell'ecosistema e il costruire responsabilmente, accrescendo il comfort degli spazi abitativi e migliorando la qualità della vita al loro interno, riducendo al contempo i fattori di inquinamento e il dispendio energetico. Per la realizzazione di strutture, opere ed edifici la bioedilizia sfrutta materiali eco-compatibili, optando, ad esempio, per materiali locali, laddove possibile. Le scelte di materiali e le tecniche costruttive della bioedilizia mirano a ridurre l'impatto ambientale delle costruzioni in tutte le fasi (estrazione materie prime e loro utilizzo, realizzazione edifici, gestione, smantellamento e smaltimento).

Il settore della produzione del marmo con le sue molteplici problematiche rappresenta sicuramente un aspetto fondamentale attorno al quale il progetto è stato pensato. Il comparto del marmo, localizzato in prevalenza nell'area distrettuale di Orosei, è composto da cave, con riserve di materiale stimate pari ad alcune centinaia di milioni di metri cubi. Ha sviluppato diverse attività lungo la filiera partendo dall'estrazione in cava fino alle lavorazioni dei prodotti finiti. La produzione annua è di circa 1.2 milione di metri cubi dei quali oltre il 75 % è costituito da sfridi e scarti di lavorazione, con enormi problemi sia economici che ambientali. In particolare, le operazioni di taglio e rifilatura, assieme a quelle di finitura, producono polveri che si miscolano all'acqua utilizzata per il raffreddamento degli utensili diamantati e per l'abbattimento delle polveri stesse. Le imprese attive nel campo della estrazione e della lavorazione dei lapidei si trovano quindi a far fronte alle problematiche di stoccaggio degli scarti e sono accomunate dall'esigenza di avviare iniziative pilota nel riciclaggio degli scarti in cui si abbiano non solo benefici economici, ma anche ricadute ambientali che evitino interventi sul territorio.

A partire da questo contesto, l'obiettivo del progetto è quello di trasformare gli scarti di lavorazione dei materiali lapidei, le ceneri volanti e le plastiche riciclabili da problema ambientale a risorsa economica. Il

progetto si focalizza sul comparto del marmo rafforzandone la competitività attraverso la realizzazione di nuovi materiali da utilizzare in tutti i settori delle attività edilizie, di arredamento e di artigianato artistico, attraverso l'utilizzo delle seguenti metodologie:

- 1) Utilizzo di geopolimeri per la preparazione di conglomerati principalmente col marmo;
- 2) Utilizzo di materiali plastici di scarto e di riciclo per la formazione di conglomerati principalmente col marmo;
- 3) Utilizzo di tecniche di ottenimento di tali conglomerati facendo uso di tecniche di polimerizzazione a basso impatto ambientale e ridotto consumo energetico.

II. AZIENDE COINVOLTE

AZIENDE PARTECIPANTI AL CLUSTER

Aziende produttrici di marmo di Orosei

In.Ma.Sa

In. Pro.Mar.

Simin

Arte Marmi

Real Daino Marmi e Graniti

Marmi Daino Real

Pietra Artistica Internazionale

Arras

Kristal Marmi

Aziende fornitrici di scarti di materie plastiche

Isolex scpa, zona industriale la Marinella, Porto Torres

AZIENDE ESTERNE

Fornitori di lolla di riso

Riso Passiu Oristano

Riso di Sardegna s.p.a. Oristano

CIEFFE s.r.l., Pontelagoscuro (FE)

Fornitura ceneri volanti

Sotacarbo s.p.a., Carbonia (CI)

Fornitura simulatore di suolo lunare:



Prof. Giacomo Cao, Università di Cagliari

Fornitura di argilla

Ceramiche Motroni Sassari

Fornitura di magnetite

Ichnostone



III. PROTOCOLLI

PASTA MODELLABILE A BASE DI MARMO MICROMETRICO

Il protocollo seguente descrive la procedura per l'ottenimento di una pasta modellabile simile all'argilla che ha il vantaggio di indurire in poche decine di minuti e non subisce ritiro. La pasta è ottenuta a partire da una resina epossidica additivata con marmo micrometrico. La composizione della pasta è stata sviluppata cercando di massimizzare la quantità di marmo di scarto ed è basata su un rapporto in peso resina/marmo di 1:3,5. L'elevata quantità di marmo oltre ad essere vantaggiosa in termini economici, produce anche un notevole miglioramento delle proprietà meccaniche (resistenza a compressione e flessione) e termiche (aumento della temperatura di degradazione in aria e azoto) della resina stessa.

Materiali utilizzati: diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA), dietilentriammina (DETA), marmo micrometrico.

Procedimento. Nella metodica seguente vengono riportate le quantità necessarie per ottenere 70 g di pasta. Quantità diverse possono essere ottenute considerando che il rapporto in peso tra DGEBA e DETA è pari a 6.9:1, mentre il rapporto in peso tra i componenti della resina (DGEBA + DETA) ed il marmo è 1:3.5. *ATTENZIONE! La DETA è un agente corrosivo, per cui durante tutte le fasi di preparazione si devono utilizzare gli adeguati dispositivi di protezione individuale (guanti, camice, occhiali, mascherina).* Si scalda il contenitore della DGEBA con acqua calda in modo da fondere la resina e facilitarne il prelievo, e si pesano 17.7 grammi. Si aggiungono 70 g di marmo micrometrico e 2.3 g di DETA, e si mescola vigorosamente fino all'ottenimento di una pasta omogenea e facilmente modellabile. Si dà alla pasta la forma desiderata e si introduce il manufatto in una stufa o forno alla temperatura di 80 °C e si lascia per 20 min, tempo necessario per il completo indurimento della pasta. NB: una volta ottenuta la pasta si consiglia di utilizzarla entro un'ora, tempo oltre il quale la pasta inizia ad indurire anche a temperatura ambiente. Nella Figura 1 vengono mostrati degli esempi di manufatti prodotti.



Figura 1. Esempi di manufatti ottenuti con la pasta modellabile a base di marmo micrometrico.

MATTONELLA A BASE DI MARMO

MATTONELLA A BASE DI MARMO GRANULARE E METACAOLINO

Il protocollo seguente descrive la procedura per la preparazione di mattonelle adatte per la pavimentazione di interni. Le mattonelle hanno un'ottima resistenza meccanica e termica e sono costituite per buona parte da marmo granulare ottenuto da scarti di lavorazione. La quantità di marmo inglobata è maggiore rispetto alle mattonelle ottenute col marmo micrometrico. La metodica seguente è stata sviluppata per l'ottenimento di mattonelle delle dimensioni 30 x 30 x 1 cm.

MATTONELLA CONTENENTE 25% DI METACAOLINO E 75% DI MARMO GRANULARE

Materiali utilizzati: metacaolino (MK, CAS number: 15123-81-6) acquistato da Ceske Lupkove Zavody a.s., Repubblica Ceca, marmo granulare, soluzione di silicato di sodio extrapuro (7.5-8.5% Na₂O, 25,5-28,5% SiO₂), idrossido di sodio, acqua distillata

PROCEDIMENTO

Preparazione di 1 L di soluzione di NaOH 8 M. *ATTENZIONE!* La soluzione di NaOH è altamente corrosiva per cui durante le fasi di preparazione ed utilizzo si devono indossare gli appositi dispositivi di protezione individuale (guanti, camice, occhiali). In un contenitore resistente alla corrosione (vetro, HDPE, PP) si trasferisce 1 L di acqua distillata, si pesano 320 g (8 moli) di NaOH e si aggiungono gradatamente al contenitore; si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione della stessa. *NB: la dissoluzione di NaOH produce molto calore, per cui potrebbe essere necessario raffreddare il contenitore mettendolo in un bagno di ghiaccio o acqua fredda.* La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso.

Preparazione della soluzione attivante. La soluzione attivante è la componente liquida dell'impasto della mattonella e si ottiene mescolando uguali volumi di NaOH e soluzione di silicato di sodio. Per la preparazione della mattonella è sufficiente mescolare 500 ml di soluzione di NaOH con 500 ml soluzione di silicato di sodio. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso e resistente alla corrosione.

Preparazione dell'impasto della mattonella. *NB: per la preparazione dell'impasto si consiglia di usare un'impastatrice o una piccola betoniera.* L'impasto è costituito da una parte solida (marmo + metacaolino) e da una parte liquida (soluzione attivante) e il rapporto in peso solido/liquido è 4:1. Si pesano 450 g di metacaolino e si trasferiscono nell'impastatrice. Si aggiungono 1350 g di marmo granulare e si avvia l'impastatrice per ottenere una polvere omogenea. Si pesano 450 g di soluzione attivante, si avvia l'impastatrice e si aggiunge gradatamente la soluzione, fino all'ottenimento di un impasto omogeneo e senza grumi.

Ottenimento della mattonella. Si trasferisce l'impasto in uno stampo delle apposite dimensioni (materiali consigliati: silicone, legno teflon) posto in una superficie piana, assicurandosi che l'impasto sia omogeneamente distribuito in tutto lo stampo e che sia perfettamente livellato. In questa fase può essere utile scuotere e sbattere leggermente lo stampo così da favorire il livellamento dell'impasto e la fuoriuscita di bolle. Si copre lo stampo con un foglio di plastica in modo che la pasta in fase di indurimento non venga a

contatto con l'aria, e si attendono 48 ore senza spostare lo stampo. Si toglie la mattonella dallo stampo e si lascia all'aria per 28 giorni per la maturazione. Nella figura 2 è mostrata la mattonella ottenuta.



Figura 2. Mattonella contenente 75% di marmo granulare e 25% di metacaolino.

MATTONELLA A BASE DI MARMO MICRONIZZATO E METACAOLINO

I due protocolli seguenti descrivono la procedura per la preparazione di mattonelle adatte per la pavimentazione di interni. Le mattonelle hanno un'ottima resistenza meccanica e termica e sono costituite per buona parte da marmo micronizzato ottenuto da scarti di lavorazione. Le metodiche seguenti sono state sviluppate per l'ottenimento di mattonelle delle dimensioni 30 x 30 x 1 cm.

MATTONELLA CONTENENTE 60% DI METACAOLINO E 40 % DI MARMO MICRONIZZATO

Materiali utilizzati: metacaolino, marmo micronizzato, soluzione di silicato di sodio extrapuro (7.5-8.5% Na₂O, 25,5-28,5% SiO₂), idrossido di sodio, acqua distillata

Procedimento

Preparazione di 1 L di soluzione di NaOH 8 M. *ATTENZIONE! La soluzione di NaOH è altamente corrosiva per cui durante le fasi di preparazione ed utilizzo si devono indossare gli appositi dispositivi di protezione individuale (guanti, camice, occhiali).* In un contenitore resistente alla corrosione (vetro, HDPE, PP) si trasferisce 1 L di acqua distillata, si pesano 320 g (8 moli) di NaOH e si aggiungono gradatamente al contenitore; si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione della stessa. *NB: la dissoluzione di NaOH produce molto calore, per cui potrebbe essere necessario raffreddare il contenitore mettendolo in un bagno di ghiaccio o acqua fredda.* La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso.

Preparazione della soluzione attivante. La soluzione attivante è la componente liquida dell'impasto della mattonella e si ottiene mescolando uguali volumi di NaOH e soluzione di silicato di sodio. Per la preparazione della mattonella è sufficiente mescolare 500 ml di soluzione di NaOH con 500 ml soluzione di silicato di sodio. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso e resistente alla corrosione.

Preparazione dell'impasto della mattonella. *NB: per la preparazione dell'impasto si consiglia di usare un'impastatrice o una piccola betoniera.* L'impasto è costituito da una parte solida (marmo + metacaolino) e da una parte liquida (soluzione attivante). Il rapporto in peso solido/liquido è 2:1. Si pesano 900 g di metacaolino e si trasferiscono nell'impastatrice. Si aggiungono 600 g di marmo micronizzato e si avvia l'impastatrice per ottenere una polvere omogenea. Si pesano 750 di soluzione attivante, si avvia l'impastatrice e si aggiunge gradatamente la soluzione, fino all'ottenimento di un impasto omogeneo e senza grumi.

Ottenimento della mattonella. Si trasferisce l'impasto in uno stampo delle apposite dimensioni posto in una superficie piana, assicurandosi che l'impasto sia omogeneamente distribuito in tutto lo stampo e che sia perfettamente livellato. In questa fase può essere utile scuotere e sbattere leggermente lo stampo così da favorire il livellamento dell'impasto e la fuoriuscita di bolle. Si copre lo stampo con un foglio di plastica in modo che la pasta in fase di indurimento non venga a contatto con l'aria, e si attendono 48 ore senza spostare lo stampo. Si toglie la mattonella dallo stampo e si lascia all'aria per 28 giorni. Nella figura 3 è mostrata la mattonella ottenuta.

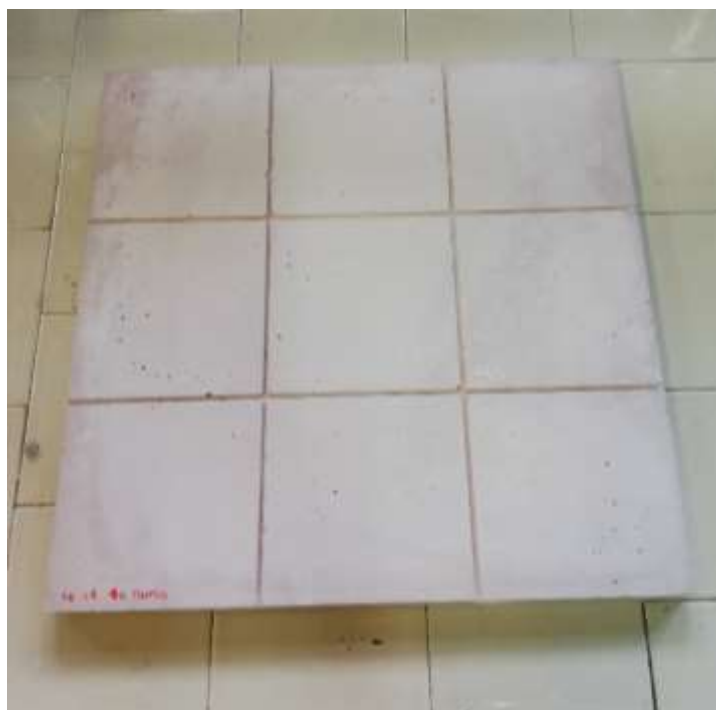


Figura 3. Mattonella contenente 60% di metacaulino e 40 % di marmo micronizzato.

MATTONELLA CONTENENTE 30% DI METACALINO E 70% DI MARMO MICRONIZZATO

Materiali utilizzati: metacaulino, marmo micronizzato, soluzione di silicato di sodio extrapuro (7.5-8.5% Na₂O, 25,5-28,5% SiO₂), idrossido di sodio, acqua distillata.

PROCEDIMENTO

Preparazione di 1 L di soluzione di NaOH 8 M. *ATTENZIONE!* La soluzione di NaOH è altamente corrosiva per cui durante le fasi di preparazione ed utilizzo si devono indossare gli appositi dispositivi di protezione individuale (guanti, camice, occhiali). In un contenitore resistente alla corrosione (vetro, HDPE, PP) si trasferisce 1 L di acqua distillata, si pesano 320 g (8 moli) di NaOH e si aggiungono gradatamente al contenitore; si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione della stessa. *NB: la dissoluzione di NaOH produce molto calore, per cui potrebbe essere necessario raffreddare il contenitore mettendolo in un bagno di ghiaccio o acqua fredda.* La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso.

Preparazione della soluzione attivante. La soluzione attivante è la componente liquida dell'impasto della mattonella e si ottiene mescolando uguali volumi di NaOH e soluzione di silicato di sodio. Per la preparazione della mattonella è sufficiente mescolare 500 ml di soluzione di NaOH con 500 ml soluzione di silicato di sodio. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso e resistente alla corrosione.

Preparazione dell'impasto della mattonella. *NB:* per la preparazione dell'impasto si consiglia di usare un'impastatrice o una piccola betoniera. L'impasto è costituito da una parte solida (marmo + metacaulino) e da una parte liquida (soluzione attivante). Il rapporto in peso solido/liquido è 2:1. Si pesano 450 g di metacaulino e si trasferiscono nell'impastatrice. Si aggiungono 1050 g di marmo micronizzato e si avvia

l'impastatrice per ottenere una polvere omogenea. Si pesano 750 di soluzione attivante, si avvia l'impastatrice e si aggiunge gradatamente la soluzione, fino all'ottenimento di un impasto omogeneo e senza grumi.

Ottenimento della mattonella. Si trasferisce l'impasto in uno stampo delle apposite dimensioni posto in una superficie piana, assicurandosi che l'impasto sia omogeneamente distribuito in tutto lo stampo e che sia perfettamente livellato. In questa fase può essere utile scuotere e sbattere leggermente lo stampo così da favorire il livellamento dell'impasto e la fuoriuscita di bolle. Si copre lo stampo con un foglio di plastica in modo che la pasta in fase di indurimento non venga a contatto con l'aria, e si attendono 48 ore senza spostare lo stampo. Si toglie la mattonella dallo stampo e si lascia all'aria per 28 giorni. Nella figura 4 è mostrata la mattonella ottenuta.

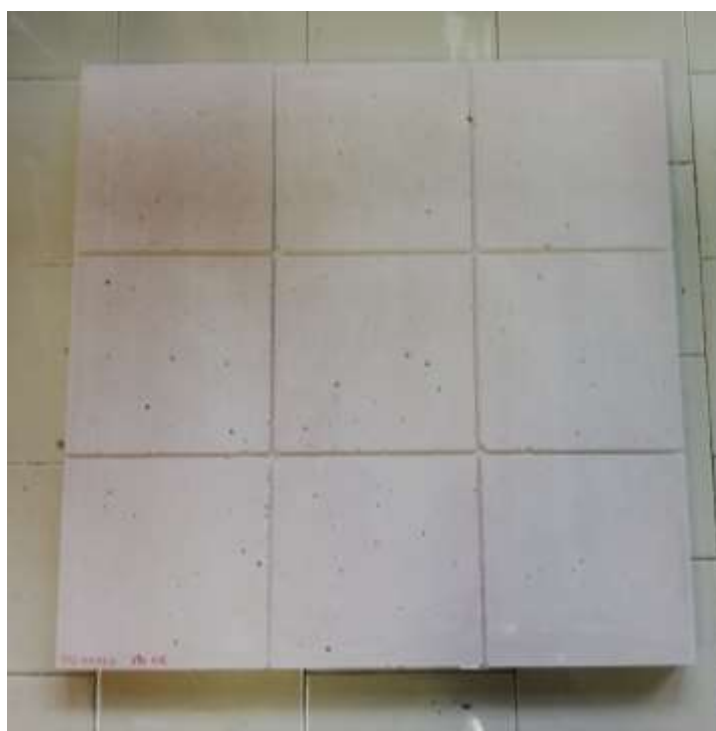


Figura 4. Mattonella contenente 30% di metacaolino e 70% di marmo micronizzato.

UTILIZZO DI COLORANTI E FILLER

Nella preparazione della miscela geopolimerica per l'ottenimento di mattonelle a partire da metacaolino e marmo, granulare o micronizzato, è possibile aggiungere sostanze coloranti e/o filler per modificare l'aspetto finale del materiale.

Le sostanze coloranti compatibili con il materiale sono di tipo inorganico e sono disponibili commercialmente sotto forma di ossidi in polvere, da aggiungere nella misura del 5% rispetto al peso totale del materiale; le quantità tuttavia possono variare in funzione della gradazione di colore desiderata. Le polveri coloranti vanno aggiunte durante la miscelazione delle polveri (metacaolino e marmo) e prima dell'aggiunta della soluzione attivante, in modo da favorire una dispersione omogenea. Di seguito alcune immagini delle mattonelle



ottenute additivando colorante inorganico di colore rosso (figura 5).

Figura 5. mattonelle contenenti 30% di metacaolino e 70% di marmo micronizzato con colorante inorganico a base di ossidi di Ferro

E' inoltre possibile aggiungere altri tipi di sostanze sotto forma di polveri o scaglie per modificare l'aspetto finale e la texture del materiale; di seguito, l'immagine di una mattonella ottenuta additivando fiocchi di grafene nella misura del 10% rispetto al peso totale del materiale.



Figura 6. mattonella contenente 30% di metacaolino e 70% di marmo micronizzato con fiocchi di grafene

STAMPA 3D DI GEOPOLIMERI CONTENENTI POLVERE DI MARMO

Il seguente protocollo descrive la procedura per la preparazione di una miscela geopolimerica con polvere di marmo compatibile con la tecnica di stampa 3D LDM e i parametri ottimizzati per la sua stampa. Non verrà qui descritta la modellazione dell'oggetto 3D e si presuppone si sia già in possesso del file .stl del modello che si desidera stampare. La stampa 3D di miscele geopolimeriche consente di ottenere oggetti di piccole dimensioni con geometrie accurate e particolari, che possono essere utilizzati sia in ambito artistico che nell'edilizia e nelle costruzioni (mattonelle, pannelli isolanti ecc)

Le metodiche seguenti sono state sviluppate per la stampa 3D di oggetti con volume massimo complessivo pari a 60 cm³, corrispondenti a circa 80g di miscela geopolimerica.

1 PREPARAZIONE DELLA MISCELA GEOPOLIMERICA CON POLVERE DI MARMO

1.1 Materiali utilizzati: metacaolino (MK, CAS number: 15123-81-6) acquistato da Ceske Lupkove Zavody a.s., Repubblica Ceca, marmo micronizzato setacciato (< 425µm), soluzione di silicato di sodio extrapuro (7.5-8.5% Na₂O, 25,5-28,5% SiO₂), idrossido di sodio, acqua distillata

1.2 Procedimento

1.2.1 Preparazione di 500 mL di soluzione di NaOH 8 M. *ATTENZIONE!* La soluzione di NaOH è altamente corrosiva per cui durante le fasi di preparazione ed utilizzo si devono indossare gli appositi dispositivi di protezione individuale (guanti, camice, occhiali). In un contenitore resistente alla corrosione (vetro, HDPE, PP) si trasferisce 500 mL di acqua distillata, si pesano 160 g (4 moli) di NaOH e si aggiungono gradatamente al contenitore; si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione della stessa. *NB: la dissoluzione di NaOH produce molto calore, per cui potrebbe essere necessario raffreddare il contenitore mettendolo in un bagno di ghiaccio o acqua fredda.* La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso.

1.2.2 Preparazione della soluzione attivante. La soluzione attivante è la componente liquida dell'impasto e si ottiene mescolando uguali volumi di NaOH e soluzione di silicato di sodio. Per la preparazione dell'oggetto da stampare in 3D è sufficiente mescolare 500 ml di soluzione di NaOH con 500 ml soluzione di silicato di sodio. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso e resistente alla corrosione.

1.2.3 Preparazione dell'impasto per la stampa 3D. L'impasto è costituito da una parte solida (marmo + metacaolino) e da una parte liquida (soluzione attivante). Il rapporto in peso solido/liquido è 2:1. Si pesano 25 g di metacaolino e si aggiungono a 25 g di marmo micronizzato. Si pesano quindi 25g di soluzione attivante e si aggiungono gradatamente alle polveri solide, mescolando continuamente fino all'ottenimento di un impasto omogeneo e senza grumi. Per coadiuvare la miscelazione e ottenere un impasto più facilmente stampabile, si aggiunge quindi 1mL di acqua.

2 STAMPA 3D DELLA MISCELA GEOPOLIMERICA

2.1 Strumentazione:

- Stampante 3D Rag equipaggiata con set estrusore Choco LDM, e piano di stampa 20x20x20cm (NB: la procedura è descritta per questo tipo di stampante ma può essere adattata a qualsiasi stampante)
- Software Repetier Host per la gestione della stampante e dello slicing



- Siringa di plastica da 60 ml con puntale in plastica di diametro pari a 1,1 mm

2.2 Procedimento

- 2.2.1 **Preparazione alla stampa.** Si trasferisce l'impasto nella siringa deputata alla stampa, avendo cura di eliminare tutta l'aria presente all'interno. Per assicurarsi della corretta rimozione dell'aria è consigliato far fuoriuscire un po' di miscela, sia prima che dopo aver inserito il puntale.
- 2.2.2 **Preparazione della stampante.** Per l'inserimento della siringa nell'estrusore è necessario alzare la vite pistone dall'apposita finestra dei comandi manuali. Sempre da questa finestra, assicurarsi che il riscaldamento dell'estrusore sia disabilitato mentre quello del piano di stampa sia abilitato. Una volta inserita la siringa, azionare la discesa della vite pistone fino a quando non fuoriesce la miscela geopolimerica dal puntale. Quindi, procedere con il set dell'asse z andando ad operare sulla vite di fine corsa presente sul braccio dell'asse z; quindi, testare la corretta altezza del puntale eseguendo il comando home dell'asse z dal pannello del controllo manuale. L'altezza ottimale consigliata è di 1mm.
- 2.2.3 **Slicing e parametri di stampa.** Una volta caricato il file .stl, posizionare o ridimensionare l'oggetto a piacere. Quindi, aprire la finestra slicer (es. Cura) e impostare i seguenti parametri consigliati:

Stampa *

Velocità e Qualità

Velocità min 5 – max 50 mm/s

Qualità 0.8, Altezza Layer 0.8, Altezza primo Layer 1.1, Larghezza estrusione primo layer 120%

Strutture

Infill: spessore involucro 1.6, Spessore Top/bottom 2.4, sovrapposizione Infill 15%, motivo infill Grid, selezionare Infill solido Top e Infill solido Bottom

Supporto: nessuno

Skirt e Brim: linee skirt 2, Dimensione brim 1mm, distanza skirt 10mm

Raft: nessuno (impostare tutto 0)

Filamento*

Diametro filamento: 1.1 mm, Flusso: 35%

Temperatura stampa: 20°C, Temperatura Piano: 50°C

Velocità di stampa: 6-10mm/s

Densità Infill: 40%



*utilizzando CuraEngine, è consigliabile salvare un profilo di configurazione per le impostazioni di stampa e filamento e di selezionarlo in impostazioni stampa e filamento.

Una volta impostati i parametri desiderati, eseguire lo Slice

2.2.4 **Avvio della stampa.** Dalla finestra Anteprima di stampa è possibile avere un’anteprima dei parametri impostati nello slicing, visualizzando la sequenza dei livelli che verranno stampati e il tempo impiegato. Controllare che questi siano soddisfacenti; in caso positivo, avviare la stampa.

3 TRATTAMENTI DI POST-CURING

Una volta terminata la stampa, si lascia terminare la solidificazione dell’oggetto sul piano di stampa ancora riscaldato. Quindi, si pone l’oggetto su un supporto rigido e si pone in forno a 90-100°C per circa 12h. Nella figura 7 sono mostrati alcuni dei campioni ottenuti

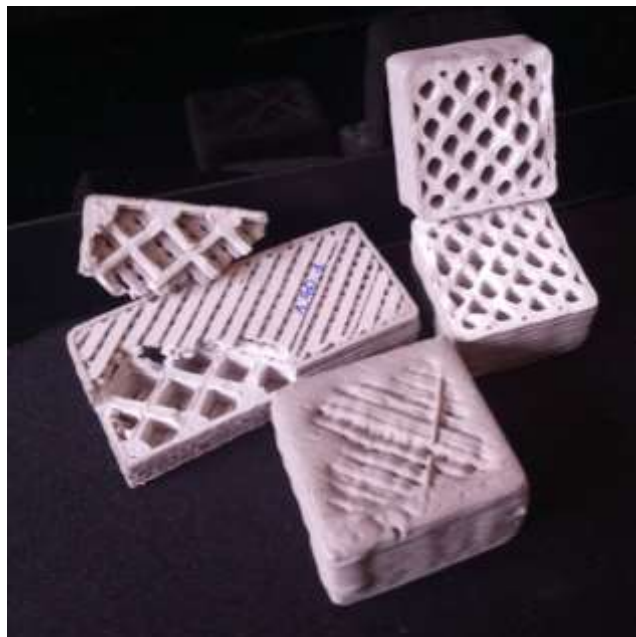


Figura 7. Esempi di parallelepipedi di geopolimero con marmo stampati con i parametri sopra elencati; è visibile in alcuni il riempimento a Grid impostato.

PREPARAZIONE DI FILM OTTENUTI DA POLISTIRENE DI SCARTO

I protocolli seguenti descrivono la procedura per la preparazione di film a base di polistirene ottenuto a partire dagli scarti di produzione della ditta Isolex, contenenti vari additivi per il miglioramento delle proprietà termiche, meccaniche e di barriera. I film in questione possono essere utilizzati come rivestimenti protettivi per superfici oppure per il packaging non alimentare.

FILM DI POLISTIRENE

Caratteristiche: film rigido e fragile

Materiali utilizzati: polistirene di scarto Isolex in granuli, cloruro di metilene (solvente).

Procedura. Le quantità si seguito riportate si riferiscono all'ottenimento di un film con spessore di 0.3 mm e diametro di 120 mm. Si pesano 3 g di polistirene, si trasferiscono in una beuta in vetro e si aggiungono 25 ml di cloruro di metilene. Si tappa la beuta per evitare l'evaporazione del solvente e si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione del polistirene. Si trasferisce la soluzione in una capsula di Petri in vetro (diametro 120 mm) posta sotto una cappa aspirante e si lascia evaporare completamente il solvente, fino all'ottenimento del film. Il film risultante è mostrato in Figura 8.



Figura 8. film di polistirene.

FILM DI POLISTIRENE CON PLASTIFICANTE

Caratteristiche: film flessibile

Materiali utilizzati: polistirene di scarto Isolex in granuli, cloruro di metilene (solvente), dietilenglicole ftalato (plastificante).

Procedura. Le quantità si seguito riportate si riferiscono all'ottenimento di un film con spessore di 0.3 mm e diametro di 120 mm. Si pesano 2 g di polistirene, si trasferiscono in una beuta in vetro e si aggiunge 1 g di dietilenglicole ftalato e 25 ml di cloruro di metilene. Si tappa la beuta per evitare l'evaporazione del solvente e si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione del polistirene. Si trasferisce la soluzione in una capsula di Petri in vetro (diametro 120 mm) posta sotto una cappa aspirante e si lascia evaporare completamente il solvente, fino all'ottenimento del film. Il film risultante è mostrato in Figura 9.



Figura 9. Film di polistirene con plastificante.

FILM DI POLISTIRENE CON MARMO MICROMETRICO

Caratteristiche: film con proprietà meccaniche, termiche e di barriera superiori rispetto al film di polistirene tale e quale.

Materiali utilizzati: polistirene di scarto Isolex in granuli, cloruro di metilene (solvente), marmo micrometrico ottenuto da scarti di lavorazione.

Procedura. Le quantità si seguito riportate si riferiscono all'ottenimento di un film con spessore di 0.3 mm e diametro di 120 mm. Si pesano 2 g di polistirene, si trasferiscono in una beuta in vetro e si aggiunge 1 g di marmo in polvere e 25 ml di cloruro di metilene. Si tappa la beuta per evitare l'evaporazione del solvente e si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione del polistirene. Si trasferisce la soluzione in una capsula di Petri in vetro (diametro 120 mm) posta sotto una cappa aspirante e si lascia evaporare completamente il solvente, fino all'ottenimento del film. Il film risultante è mostrato in Figura 10.



Figura 10. film di polistirene con marmo micrometrico.

FILM DI POLISTIRENE CON PLASTIFICANTE MARMO MICROMETRICO

Caratteristiche: film flessibile e con proprietà meccaniche, termiche e di barriera superiori rispetto al film di polistirene tale e quale.

Materiali utilizzati: polistirene di scarto Isolex in granuli, cloruro di metilene (solvente), dietilenglicole ftalato (plastificante).

Procedura. Le quantità si seguito riportate si riferiscono all'ottenimento di un film con spessore di 0.3 mm e diametro di 120 mm. Si pesano 1.5 g di polistirene, si trasferiscono in una beuta in vetro e si aggiungono 0.75 g di dietilenglicole ftalato, 0,75 g di marmo e 25 ml di cloruro di metilene. Si tappa la beuta per evitare l'evaporazione del solvente e si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione del polistirene. Si trasferisce la soluzione in una capsula di Petri in vetro (diametro 120 mm) posta sotto una cappa aspirante e si lascia evaporare completamente il solvente, fino all'ottenimento del film. Il film risultante è mostrato in Figura 11.



Figura 11. Film di polistirene con marmo micrometrico e plastificante.

MATERIALE GEOPOLIMERICO OTTENUTO A PARTIRE DA CENERI VOLANTI

Il protocollo seguente descrive la procedura per l'ottenimento di un materiale geopolimerico contenente metacaolino e ceneri volanti (come scarto di lavorazione di centrali a biomassa).

Materiali Utilizzati: Le ceneri volanti (FA) utilizzate in questo lavoro sono state gentilmente fornite dall'azienda SOTACARBO SPA (Carbonia); il metacaolino (MK, CAS number: 15123-81-6) è stato acquistato da Ceske Lupkove Zavody a.s., Repubblica Ceca; l'idrossido di sodio (NaOH, MW= 40 g/mol) è stato acquistato dalla Sigma-Aldrich; la soluzione di silicato di sodio al 35% (Na_2SiO_3 , $d=1.346$ g/mL, MW= 122.06 g/mol) è stata acquistata dalla ditta Merck.

Metodi: Le FA sono state calcinate in muffola, con una rampa di temperatura della durata di 3 ore, da T ambiente a 900 °C, seguita da un'isoterma a 900 °C per 2 ore.

Il MK è stato utilizzato così come ricevuto, senza ulteriori modificazioni.

La soluzione attivante alcalina (AAS) è stata ottenuta combinando in rapporto 1:1 (v) una soluzione 8M di NaOH e la soluzione di silicato di sodio, seguendo il seguente procedimento.

Preparazione della soluzione di NaOH 8M: *ATTENZIONE! La soluzione di NaOH è altamente corrosiva per cui durante le fasi di preparazione ed utilizzo si devono indossare gli appositi dispositivi di protezione individuale (guanti, camice, occhiali).* In un contenitore resistente alla corrosione (vetro, HDPE, PP) si trasferisce 1 L di acqua distillata, si pesano 320 g (8 moli) di NaOH e si aggiungono gradatamente al contenitore; si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione della stessa. NB: la dissoluzione di NaOH produce molto calore, per cui potrebbe essere necessario raffreddare il contenitore mettendolo in un bagno di ghiaccio o acqua fredda. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso.

Preparazione della soluzione attivante (AAS): La soluzione attivante si ottiene mescolando uguali volumi di NaOH e soluzione di silicato di sodio. Per preparare 1 litro di AAS, 500 ml di soluzione 8M di NaOH vengono aggiunti a 500 ml soluzione di silicato di sodio. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso e resistente alla corrosione.

Preparazione dei geopolimeri contenenti FA: La quantità desiderata di MK e FA viene posta in un beaker. A questa miscela solida viene aggiunta la desiderata quantità di AAS e il tutto viene miscelato vigorosamente, nel più breve tempo possibile (si aggiunge qualche ml di acqua distillata, se necessario, al fine di favorire il miscelamento) al fine di ottenere una pasta viscosa e omogenea, che viene trasferita in stampi di silicone adatti (in questo caso, cubi di dimensioni 3cm x 3cm x 3cm).

I geopolimeri vengono conservati evitando il contatto con l'aria per le prime 48 ore a T ambiente e poi lasciati all'aria per 28 giorni.

Composizioni: vengono sintetizzati differenti geopolimeri contenenti FA al 10, 20 e 40 wt.% rispetto al peso totale della massa solida (MK + FA). Inoltre, viene variata la quantità di AAS rispetto al peso della miscela solida (MK + FA) e rispettivamente, viene utilizzato un rapporto di 2: 1 di 1:1 tra miscela solida e soluzione. Nel caso del rapporto 2: 1 è stata aggiunta una quantità di acqua per facilitare la miscelazione (Tabella 1).

Tabella 1. Campioni di geopolimero contenenti ceneri volanti.

<i>Nome Campione</i>	FA (wt.%)^a	AAS (wt.%)^b	H₂O (wt.%)^b
21FA10	10	50	8
21FA20	20	50	11
21FA40	40	50	12
11FA10	10	100	-
11FA20	20	100	-
11FA40	40	100	-

^a rispetto al peso totale della miscela solida MK + FA;

^b rispetto al peso totale di miscela solida + AAS.



Figura 11. Esempi di geopolimeri ottenuti seguendo il presente protocollo.

MATERIALE GEOPOLIMERICO OTTENUTO A PARTIRE DA LOLLA DI RISO

Materiali Utilizzati: La Lolla di Riso utilizzata in questo lavoro è stata gentilmente fornita dall'azienda PASSIU (Oristano); il metacaolino (MK, CAS number: 15123-81-6) è stato acquistato da Ceske Lupkove Zavody a.s., Repubblica Ceca; l'idrossido di sodio (NaOH, MW= 40 g/mol) è stato acquistato dalla Sigma-Aldrich; la soluzione di silicato di sodio al 35% (Na_2SiO_3 , $d=1.346$ g/mL, MW= 122.06 g/mol) è stata acquistata dalla ditta Merck.

Metodi: La lolla di riso è stata incenerita in muffola, con una rampa di temperatura della durata di 3 ore, da T ambiente a 900 °C, seguita da un'isoterma a 900 °C per 2 ore.

Il MK è stato utilizzato così come ricevuto, senza ulteriori modificazioni.

La soluzione attivante alcalina (AAS) è stata ottenuta combinando in rapporto 1:1 (v) una soluzione 8M di NaOH e la soluzione di silicato di sodio, seguendo il seguente procedimento.

Preparazione della soluzione di NaOH 8M: *ATTENZIONE! La soluzione di NaOH è altamente corrosiva per cui durante le fasi di preparazione ed utilizzo si devono indossare gli appositi dispositivi di protezione individuale (guanti, camice, occhiali).* In un contenitore resistente alla corrosione (vetro, HDPE, PP) si trasferisce 1 L di acqua distillata, si pesano 320 g (8 moli) di NaOH e si aggiungono gradatamente al contenitore; si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione della stessa. NB: la dissoluzione di NaOH produce molto calore, per cui potrebbe essere necessario raffreddare il contenitore mettendolo in un bagno di ghiaccio o acqua fredda. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso.

Preparazione della soluzione attivante (AAS): La soluzione attivante si ottiene mescolando uguali volumi di NaOH e soluzione di silicato di sodio. Per preparare 1 litro di AAS, 500 ml di soluzione 8M di NaOH vengono aggiunti a 500 ml soluzione di silicato di sodio. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso e resistente alla corrosione.

Preparazione dei geopolimeri contenenti cenere di lolla di riso (RHA): La quantità desiderata di MK e RHA viene posta in un beaker. A questa miscela solida viene aggiunta la desiderata quantità di AAS e il tutto viene miscelato vigorosamente, nel più breve tempo possibile (si aggiunge qualche ml di acqua distillata, se necessario, al fine di favorire il miscelamento) al fine di ottenere una pasta viscosa e omogenea, che viene trasferita in stampi di silicone adatti (in questo caso, cubi di dimensioni 3cm x 3cm x 3cm).

I geopolimeri vengono conservati evitando il contatto con l'aria per le prime 48 ore a T ambiente e poi lasciati all'aria per 28 giorni.

Composizioni: vengono sintetizzati differenti geopolimeri contenenti RHA al 10, 20 e 40 wt.% rispetto al peso totale della massa solida (MK + RHA). Inoltre, viene variata la quantità di AAS rispetto al peso della miscela solida (MK + RHA) e rispettivamente, viene utilizzato un rapporto di 2: 1 di 1:1 tra miscela solida e soluzione (Tabella 2).

Nel caso del rapporto 2: 1 è stata aggiunta una quantità di acqua per facilitare la miscelazione.

Tabella 2. Campioni di geopolimero contenenti ceneri di lolla di riso.

Nome Campione	RHA (wt.%)^a	AAS (wt.%)^b	H2O (wt.%)^b
21RHA10	10	50	19
21RHA20	20	50	40
21RHA40	40	50	37
11RHA10	10	100	-
11RHA20	20	100	-
11RHA40	40	100	-

^a rispetto al peso totale della miscela solida MK + RHA;

^b rispetto al peso totale di miscela solida + AAS.



Figura 12. Esempi di geopolimeri ottenuti seguendo il presente protocollo.

OTTENIMENTO DI MATERIALI GEOPOLIMERICI POROSI A PARTIRE DA METACAOLINO E CENERI VOLANTI

Il protocollo seguente descrive la procedura per l'ottenimento di un materiale geopolimerico poroso contenente metacaolino, ceneri volanti (come scarto di lavorazione di centrali a biomassa) e polvere di alluminio.

Materiali Utilizzati: Le ceneri volanti (FA) utilizzate in questo lavoro sono state gentilmente fornite dall'azienda SOTACARBO SPA (Carbonia); il metacaolino (MK, CAS number: 15123-81-6) è stato acquistato da Ceske Lupkove Zavody a.s., Repubblica Ceca; l'idrossido di sodio (NaOH, MW= 40 g/mol) è stato acquistato dalla Sigma-Aldrich; la soluzione di silicato di sodio al 35% (Na_2SiO_3 , $d=1.346 \text{ g/mL}$, MW= 122.06 g/mol) e la Polvere di Alluminio (Al, MW = 26.98 g/mol, CAS: 7429-90-5 CAS Number: 7429-90-5) sono stati acquistati dalla ditta Merck.

Metodi: Le FA sono state calcinate in muffola, con una rampa di temperatura della durata di 3 ore, da T ambiente a 900 °C, seguita da un'isoterma a 900 °C per 2 ore.

Il MK e la polvere di Al sono stati utilizzati così come ricevuti, senza ulteriori modificazioni.

La soluzione attivante alcalina (AAS) è stata ottenuta combinando in rapporto 1:1 (v) una soluzione 8M di NaOH e la soluzione di silicato di sodio, seguendo il seguente procedimento.

Preparazione della soluzione di NaOH 8M: *ATTENZIONE! La soluzione di NaOH è altamente corrosiva per cui durante le fasi di preparazione ed utilizzo si devono indossare gli appositi dispositivi di protezione individuale (guanti, camice, occhiali).* In un contenitore resistente alla corrosione (vetro, HDPE, PP) si trasferisce 1 L di acqua distillata, si pesano 320 g (8 moli) di NaOH e si aggiungono gradatamente al contenitore; si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione della stessa. NB: la dissoluzione di NaOH produce molto calore, per cui potrebbe essere necessario raffreddare il contenitore mettendolo in un bagno di ghiaccio o acqua fredda. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso.

Preparazione della soluzione attivante (AAS): La soluzione attivante si ottiene mescolando uguali volumi di NaOH e soluzione di silicato di sodio. Per preparare 1 litro di AAS, 500 ml di soluzione 8M di NaOH vengono aggiunti a 500 ml soluzione di silicato di sodio. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso e resistente alla corrosione.

Preparazione dei geopolimeri contenenti FA e polvere di Al: La quantità desiderata di MK, FA e polvere di Al viene posta in un beaker. A questa miscela solida viene aggiunta la desiderata quantità di AAS e il tutto viene miscelato vigorosamente, nel più breve tempo possibile al fine di ottenere una pasta viscosa e omogenea, che viene trasferita in stampi di silicone adatti (in questo caso, cubi di dimensioni 3cm x 3cm x 3cm).

I geopolimeri vengono conservati evitando il contatto con l'aria per le prime 48 ore a T ambiente e poi lasciati all'aria per 28 giorni.

Composizioni: vengono sintetizzati differenti geopolimeri contenenti FA al 10, 20 e 40 wt.% rispetto al peso totale della massa solida (MK + FA). Inoltre, viene mantenuta costante a 1:1 (p) la quantità di AAS rispetto al peso della miscela solida (MK + FA) e inoltre viene aggiunta la polvere di Al (0.04%wt, 0.06%wt e 0.08%wt rispetto al peso totale della massa solida MK + FA) al fine di ottenere i materiali porosi.

Tabella 3. Campioni di geopolimero porosi contenenti ceneri volanti.

<i>Nome Campione</i>	<i>FA (wt.%)^a</i>	<i>Al (wt.%)^a</i>
002FA10	10	0.02
004FA10		0.04
008FA10		0.08
002FA20	20	0.02
004FA20		0.04
008FA20		0.08
002FA40	40	0.02
004FA40		0.04
008FA40		0.08

^a rispetto al peso totale della miscela solida MK + FA.



Figura 13. Esempi di geopolimero porosi ottenuto seguendo il presente protocollo.

OTTENIMENTO DI MATERIALI GEOPOLIMERICI POROSI A PARTIRE DA METACAOLINO E CENERI DI Lolla DI RISO

Materiali Utilizzati: La Lolla di Riso utilizzata in questo lavoro è stata gentilmente fornita dall'azienda PASSIU (Oristano); il metacaolino (MK, CAS number: 15123-81-6) è stato acquistato da Ceske Lupkove Zavody a.s., Repubblica Ceca; l'idrossido di sodio (NaOH, MW= 40 g/mol) è stato acquistato dalla Sigma-Aldrich; la soluzione di silicato di sodio al 35% (Na_2SiO_3 , $d=1.346$ g/mL, MW= 122.06 g/mol) e la Polvere di Alluminio (Al, MW = 26.98 g/mol, CAS: 7429-90-5 CAS Number: 7429-90-5) sono stati acquistati dalla ditta Merck.

Metodi: La lolla di riso è stata incenerita in muffola, con una rampa di temperatura della durata di 3 ore, da T ambiente a 900 °C, seguita da un'isoterma a 900 °C per 2 ore.

Il MK e la polvere di Al sono stati utilizzati così come ricevuti, senza ulteriori modificazioni.

La soluzione attivante alcalina (AAS) è stata ottenuta combinando in rapporto 1:1 (v) una soluzione 8M di NaOH e la soluzione di silicato di sodio, seguendo il seguente procedimento.

Preparazione della soluzione di NaOH 8M: *ATTENZIONE!* La soluzione di NaOH è altamente corrosiva per cui durante le fasi di preparazione ed utilizzo si devono indossare gli appositi dispositivi di protezione individuale (guanti, camice, occhiali). In un contenitore resistente alla corrosione (vetro, HDPE, PP) si trasferisce 1 L di acqua distillata, si pesano 320 g (8 moli) di NaOH e si aggiungono gradatamente al contenitore; si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione della stessa. NB: la dissoluzione di NaOH produce molto calore, per cui potrebbe essere necessario raffreddare il contenitore mettendolo in un bagno di ghiaccio o acqua fredda. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso.

Preparazione della soluzione attivante (AAS): La soluzione attivante si ottiene mescolando uguali volumi di NaOH e soluzione di silicato di sodio. Per preparare 1 litro di AAS, 500 ml di soluzione 8M di NaOH vengono aggiunti a 500 ml soluzione di silicato di sodio. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso e resistente alla corrosione.

Preparazione dei geopolimeri contenenti RHA e polvere di Al: La quantità desiderata di MK, RHA e polvere di Al viene posta in un beaker. A questa miscela solida viene aggiunta la desiderata quantità di AAS e il tutto viene miscelato vigorosamente, nel più breve tempo possibile al fine di ottenere una pasta viscosa e omogenea, che viene trasferita in stampi di silicone adatti (in questo caso, cubi di dimensioni 3cm x 3cm x 3cm).

I geopolimeri vengono conservati evitando il contatto con l'aria per le prime 48 ore a T ambiente e poi lasciati all'aria per 28 giorni.

Composizioni: vengono sintetizzati differenti geopolimeri contenenti RHA al 10, 20 e 40 wt.% rispetto al peso totale della massa solida (MK + RHA). Inoltre, viene mantenuta costante a 1:1 (p) la quantità di AAS rispetto al peso della miscela solida (MK + RHA) e inoltre viene aggiunta la polvere di Al (0.04%wt, 0.06%wt e 0.08%wt rispetto al peso totale della massa solida MK + RHA), al fine di ottenere i materiali porosi.

Tabella 4. Campioni di geopolimero porosi contenenti cenere volante.

<i>Nome Campione</i>	FA (wt.%)^a	Al (wt.%)^a
002RHA10	10	0.02
004RHA10		0.04
008RHA10		0.08
002RHA20	20	0.02
004RHA20		0.04
008RHA20		0.08
002RHA40	40	0.02
004RHA40		0.04
008RHA40		0.08

^a rispetto al peso totale della miscela solida MK + RHA.



Figura 14. Esempio di geopolimero poroso ottenuto seguendo il presente protocollo.

GEOPOLIMERI CONTENENTI SILICATO DI CALCIO OTTENUTO DA MATERIALE DI SCARTO (MARMO MICROMETRICO e CENERE DI LOLLA DI RISO)

Il protocollo seguente descrive la procedura per l'ottenimento di un materiale geopolimerico contenente silicato di calcio (SC) sintetizzato a partire da marmo micrometrico e ceneri di lolla di riso.

Materiali Utilizzati: il metacaolino (MK, CAS number: 15123-81-6) è stato acquistato da Ceske Lupkove Zavody a.s., Repubblica Ceca ed è stato utilizzato così come ricevuto, senza ulteriori modificazioni; l'idrossido di sodio (NaOH, MW= 40 g/mol) è stato acquistato dalla Sigma-Aldrich; la soluzione di silicato di sodio al 35% (Na_2SiO_3 , d=1.346 g/mL, MW= 122.06 g/mol) è stata acquistata dalla ditta Merck; il marmo micrometrico è stato gentilmente fornito dall'azienda Sardegna Marmi; la Lolla di Riso utilizzata in questo lavoro è stata gentilmente fornita dall'azienda RISO DI SARDEGNA (Oristano).

Strumentazione particolare: Mulino rapido a giare (RAPID MILL, Marca MGS srl).



Figura 15. Mulino rapido a giare

Metodi:

Sintesi dell'ossido di calcio dal marmo micrometrico: il marmo micrometrico è stato calcinato in muffola a tre differenti temperature: 600, 700 e 800 °C, attraverso la seguente rampa di temperatura: da T amb alla temperatura d'interesse (600, 700 o 800 °C) in tre ore, seguita da un'isoterma alla temperatura d'interesse per due ore.

Sintesi della silice dalla lolla di riso: La lolla di riso è stata incenerita in muffola, con una rampa di temperatura della durata di 3 ore, da T ambiente a 900 °C, seguita da un'isoterma a 900 °C per 2 ore.

La soluzione attivante alcalina (AAS) è stata ottenuta combinando in rapporto 1:1 (v) una soluzione 8 M di NaOH e la soluzione di silicato di sodio, seguendo il seguente procedimento.

Preparazione della soluzione di NaOH 8M: *ATTENZIONE!* La soluzione di NaOH è altamente corrosiva per cui durante le fasi di preparazione ed utilizzo si devono indossare gli appositi dispositivi di protezione individuale (guanti, camice, occhiali). In un contenitore resistente alla corrosione (vetro, HDPE, PP) si trasferisce 1 L di

acqua distillata, si pesano 320 g (8 moli) di NaOH e si aggiungono gradatamente al contenitore; si agita vigorosamente fino a completa dissoluzione della stessa. NB: la dissoluzione di NaOH produce molto calore, per cui potrebbe essere necessario raffreddare il contenitore mettendolo in un bagno di ghiaccio o acqua fredda. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso.

Preparazione della soluzione attivante (AAS): La soluzione attivante si ottiene mescolando uguali volumi di NaOH e soluzione di silicato di sodio. Per preparare 1 litro di AAS, 500 ml di soluzione 8M di NaOH vengono aggiunti a 500 ml soluzione di silicato di sodio. La soluzione deve essere conservata in un contenitore chiuso e resistente alla corrosione.

Preparazione del Silicato di Calcio (SC): Attraverso l'ausilio di un mulino meccanico, il marmo micrometrico trattato in muffola viene inserito in apposite giare con acqua distillata (in rapporto 1:1.74 (p:p)) e viene macinato per 10 minuti. Dopodiché, si aggiunge la cenere di lolla di riso in rapporto 1:1 (p:p) rispetto al peso del marmo micrometrico iniziale e si macina per altri 60 minuti. Si ottiene una pasta viscosa che viene lasciata in stufa a 100 °C per 24 ore, al fine di rimuovere l'acqua. Una volta asciutta, la polvere risultante viene conservata in un contenitore in plastica.

Il marmo utilizzato per la sintesi di SC è stato calcinato a tre differenti temperature, perciò ci sono tre tipi differenti di SC: SC600; SC700; SC800.

Preparazione dei geopolimeri contenenti SC: La quantità desiderata di MK e SC (SC600 o 700 o 800) viene posta in un beaker (si è scelta una quantità TOTALE dei due componenti uguale a 50 g e sono stati sintetizzati differenti campioni variando la percentuale in peso di SC rispetto a MK (dal 10 al 40% in peso rispetto al peso totale dei due componenti). A questa miscela solida viene aggiunta la desiderata quantità di AAS (1:1 p:p) e il tutto viene miscelato vigorosamente, nel più breve tempo possibile al fine di ottenere una pasta viscosa e omogenea, che viene trasferita in stampi di silicone adatti (in questo caso, cubi di dimensioni 3cm x 3cm x 3cm).

I geopolimeri vengono conservati evitando il contatto con l'aria per le prime 48 ore a T ambiente e poi lasciati all'aria per 28 giorni.

Composizioni: vengono sintetizzati differenti geopolimeri contenenti SC al 10, 20, 30 e 40 wt.% rispetto al peso totale della massa solida (MK + SC). Inoltre, il rapporto in peso tra AAS e la miscela solida (MK + SC) è di 1:1. (Tabella 5).

Tabella 5. Campioni di geopolimero contenenti silicato di calcio.

<i>Nome Campione</i>	<i>Temp. Calcinaz. marmo (°C)</i>	<i>SC (wt.%)^a</i>
10SC600	600	10
20SC600		20
30SC600		30
40SC600		40
10SC700	700	10
20SC700		20
30SC700		30
40SC700		40
10SC800	800	10
20SC800		20
30SC800		30
40SC800		40

^a rispetto al peso totale della miscela solida MK + SC.



Figura 16. Esempi di geopolimeri ottenuti seguendo il presente protocollo.

ESTRUZIONE DI POLISTIRENE CON POLVERI DI MARMO MICROMETRICHE

Il protocollo seguente descrive la procedura per la preparazione di materiali compositi ottenuti attraverso l'estrusione di polistirene di riciclo con polveri di marmo aventi dimensioni micrometriche. Nello sviluppo della procedura è stato utilizzato anche un plastificante con lo scopo di modulare le proprietà termiche e meccaniche dell'estruso e migliorare la dispersione della carica all'interno della matrice polimerica. Il prodotto ottenuto può essere utilizzato per la realizzazione di vari manufatti mediante appositi stampi di colata del fuso.

COMPOSITO CONTENENTE DI POLVERI DI MARMO, AGENTE COMPATIBILIZZANTE E POLISTIRENE DI RICICLO IN VARIE PERCENTUALI IN PESO

Materiali e strumenti utilizzati: marmo micronizzato, plastificante (dietilenglicole ftalato), polistirene di riciclo proveniente dagli impianti produttivi dell'azienda Isolex, Estrusore FILABOT EX6 con 4 controlli di temperatura.

PROCEDIMENTO

Fase preparatoria della miscela dei componenti. Il polistirene di riciclo viene tritato (Fig.17) per ottenere una polvere grossolana. Un'opportuna quantità di polimero viene trasferita in un becher e miscelato insieme alla polvere di marmo fino ad ottenere una buona dispersione visiva dei due componenti solidi. A questo punto viene aggiunto il plastificante, il quale si trova liquido nelle condizioni operative, e miscelato insieme ai due componenti fino al suo completo assorbimento. Le miscele finali con varie composizioni si presentano come una pasta disomogenea, più o meno viscosa in funzione della quantità di plastificante utilizzata.



Fig 17. da sinistra a destra, polistirene espanso derivante dal taglio di pannelli isolanti Isolex; Scarto tritato; polistirene rigenerato da impianti Isolex.

Fase preparatoria dell'estrusore. Lo strumento deve essere posto nelle condizioni operative ottimali prima di poter essere utilizzato. Per lo sviluppo dei materiali aventi diverse composizioni sono state utilizzate in tutte le prove le seguenti impostazioni:

- Vite di estrusione 5/8" OD 2:1 Comp.;
- Voltaggio di rotazione della vite 20V;
- Ugello da 2.85mm;
- Temperatura dell'alimentatore: 190 °C;
- Temperatura post-alimentatore: 190 °C;
- Temperatura della sezione mediana: 190 °C;
- Temperatura della sezione frontale: 80 °C.

Per ogni rapporto di componenti utilizzato il processo di estrusione è stato ripetuto tre volte in modo da ottimizzare il processo di dispersione della carica e del plastificante all'interno della matrice polimerica.



Figura 18. Estrusore FILABOT EX6.

Composizioni studiate. Nella seguente tabella vengono riportate le percentuali in peso dei componenti utilizzati nelle varie miscele di estrusione. In funzione dello strumento utilizzato è stato verificato che le quantità di miscela ottimali che possono essere utilizzate variano dai 15 ai 50 grammi. Utilizzando tali quantità è stato possibile ottenere in maniera riproducibile varie estrusi aventi le seguenti composizioni:

Tabella 6. Composizioni dei campioni contenenti diverse quantità di polistirene, marmo e plastificante

CAMPIONE	POLISTIRENE (% p/p)	MARMO (%p/p)	PLASTIFICANTE (% p/p)
E1	80	10	10
E2	60	20	20
E3	50	30	20
E4	40	30	30
E5	40	40	20



Figura 19. Campione E1.



Figura 20. Campione E2.



Figura 21. Campione E3



Figura 22. Campione E4.



Figura 23. Campione E5.